Ueber

ein Furfurolderivat aus Lävulose.

Inaugural-Dissertation

behufs

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Basel

vorgelegt von

Joseph Kiermayer
aus München.

MÜNCHEN
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub
1895.

Ueber

ein Furfurolderivat aus Lävulose.

Inaugural-Dissertation

behufs

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Basel

vorgelegt von

Joseph Kiermayer
aus München.

MÜNCHEN
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub
1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0173

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. J. Lintner im gährungschemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine hochwillkommene Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. C. J. Lintner für die freundliche Unterstützung und die mir erteilten Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

Bei Versuchen über Einwirkung von Oxalsäure auf Inulin unter erhöhtem Drucke fand Düll,[1]) dass das Reduktionsvermögen, berechnet auf Lävulose, über 100 gestiegen war. Die Ursache dieses Verhaltens wurde in einem neuen Umwandlungsprodukte der gebildeten Lävulose erkannt. Der Körper erwies sich seinen Reaktionen gemäss als Aldehyd und zwar als Furfurolabkömmling. Durch Herrn Prof. Lintner wurde mir der Auftrag, eine Untersuchung dieses Produktes behufs Charakterisierung durch Darstellung von Derivaten desselben vorzunehmen.

Im Verhältnis zum fortschreitenden Ausbau so vieler organischer Körperklassen stellt sich die Furfurangruppe in begrenzter Zahl von Verbindungen dar. Derivate mit aromatischen Kernen und condensierten Radikalen sind zwar in stattlicher Zahl dargestellt,[2]) von Homologen sind nur ein Methylfurfuran und ein Dimethylfurfuran bekannt, Oxykörper fehlen ganz. So war es von lebhaftem Interesse, auf dem Wege der Spaltung eines Kohlenhydrats ein Oxyfurfurol in relativ guter Ausbeute aus einem leicht zugänglichen Ausgangsmaterial, aus Rohrzucker, zu gewinnen. Die grosse Analogie des fünfgliedrigen Ringes mit dem Benzol tritt auch hier in vielen Reaktionen zu tage, andererseits aber scheinen Oxykörper im Gegensatz zu den Phenolen mehr oder minder labiler Natur zu sein. Von Einfluss dürfte wohl die Stellung des Hydroxyls im Molekül sein. Als verhältnissmässig unbeständig muss nun auch der untersuchte Aldehyd bezeichnet werden; doch war es gelungen, eine Reihe gut krystallisierender Derivate desselben zur Darstellung zu bringen.

---

1) Chemiker-Ztg. 1895, Nr. 9 und 11.

2) A. Bender „Das Furfuran."

I. Teil.

Darstellung und Derivate des Aldehyds.

Gewinnung des Aldehyds.

Während Düll den Körper durch Einwirkung von Oxalsäure auf Lävulose erhalten hatte, wurde bei meinen Versuchen stets Rohrzucker als Ausgangsmaterial verwendet. Eine Reihe von Vorversuchen ergab als günstigste Bedingungen der Bildung des Produktes:

Erhitzen im Dampftopfe bei drei Atmosphären Druck während einer Zeitdauer von drei Stunden unter Anwendung von 0,3 % Oxalsäure

Bei Verlängerung des Prozesses auf vier oder fünf Stunden erleidet der gebildete Aldehyd eine weitere Veränderung, die zersetzenden Nebenreaktionen nehmen zu; Anwendung von mehr Säure wirkt ähnlich; bei weniger als dreistündiger Einwirkung oder Zusatz geringerer Säuremenge wird nur ein kleiner Teil des Rohrzuckers in den Bereich der Reaktion gezogen. Bei Lävulose ist zur Erzielung der besten Ausbeute 0,2 % Oxalsäure erforderlich.

Die Operation wurde zunächst mit 450 g Rohrzucker in 15 % Lösung und entsprechender Säuremenge ausgeführt. Die Flüssigkeit ist nach erfolgter Einwirkung braun gefärbt; sie zeigt Furfurolgeruch, die Dämpfe wirken lebhaft auf Anilinacetat-Papier. Gleichzeitig ist die Ausscheidung von Humin erfolgt, trotz des voluminösen Aussehens aber ohne Belang. Die noch heisse Reaktionsflüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalk neutralisiert. Die berechnete Quantität an letzterem reicht zur völligen Absättigung nicht hin, infolge des nicht zu vermeidenden teilweisen Uebergangs des Aldehyds in Lävulinsäure, wovon später die Rede sein wird. Die gelösten,

hauptsächlich die Braunfärbung verursachenden, Zersetzungsprodukte zur Ausfällung zu bringen, erwies sich am vorteilhaftesten ein Zusatz von basisch essigsaurem Blei. Nach zwölfstündigem Stehen hat die Flüssigkeit einen helleren Ton angenommen. Es wird nun direkt zur Extraktion geschritten. Die Löslichkeitsverhältnisse in Aether sind nicht besonders günstig; nach 15 maligem Ausschütteln ist die Lösung ziemlich erschöpft; starke Bewegung muss zudem vermieden werden, da ausserdem eine höchste lästige Emulsion entsteht. Sowohl aus diesem Grunde, als auch um die zeitraubende Prozedur bei Verarbeitung grösserer Flüssigkeitsmengen zu umgehen, wurde ein kontinuierlicher Extraktionsapparat in Verwendung genommen. Für die Zusammenstellung desselben waren die Angaben von Neumann[1]) massgebend.

Im weiteren Verlaufe wurde die Konzentration von 15 % auf 30 % erhöht, die Quantität der einwirkenden Säure kann hierbei die gleiche bleiben. Besitzt der durch die Flüssigkeit streichende dampfförmige Aether eine Temperatur von 47—48°, so funktioniert der Extraktionsapparat vorzüglich; nach sechstägigem Ausziehen werden nicht nennenswerte Mengen mehr erhalten.

Aus 800 g Rohrzucker sind auf diese Art der Extraktion ca. 80 g Rohaldehyd gewonnen worden. Durch folgende Betrachtungen erscheint dieses Ausbeuteverhältnis in günstigerem Lichte:

Die Bildung des Furfurolhomologen findet nur durch Spaltung von Lävulose statt, die durch Invertierung der Saccharose entstandene Dextrose macht den Prozess fast unangegriffen durch, ein Parallelversuch zeigte, dass 0,5 % Oxalsäure die Drehung derselben erst auf $\alpha_{(D)} = 50{,}3°$ entsprechend einem Gehalte von 97 % herabdrücken.

Ferner wird nur ein Teil der Lävulose in Reaktion gebracht. Die Flüssigkeit gibt Drehungen von

$$\alpha_{(D)} = + 18° \text{ bis } 22°.$$

1) Ber. 18. 3064.

Das nach Entfernung des Aethers bleibende Rohprodukt von brauner Farbe besitzt schwach obstartigen Geruch; derselbe wird verursacht durch geringe Beimengung anderer Körper. Versuche, den Aldehyd analysenrein zu erhalten, scheiterten nach jeder Richtung. Mit Wasserdampf gehen nur minimale Mengen gebildeten Furfurols über, bei Destillation unter gewöhnlichem Drucke wie im Vacuum tritt Zersetzung ein. Von den Derivaten schien die Benzoylverbindung die Möglichkeit der Regeneration zu bieten. Bariumhydroxyd wirkt rasch ein, aber unter baldiger Bräunung und Verharzung, mit verdünnter Schwefelsäure reagiert der Ester erst nach längerem Kochen unter weiterer Veränderung. Es wurde nun eine wiederholte fraktionierte Fällung vorgenommen.

Der Rohaldehyd nimmt wenig Wasser unverändert auf, bei grösserem Zusatze tritt Trübung ein, schmierige Produkte gelangen zur Ausscheidung; sehr befördernd wirkt hier wieder etwas basisch essigsaures Blei. Nach dem Erwärmen wird filtriert und mit warmem Essigester ausgeschüttelt. Die Aufnahme des Aldehyds ist bedeutend besser als bei Anwendung von Aether; eine 5—6 malige Ausschüttelung genügt. Die Lösung in Essigester wird nun entwässert, mit Tierkohle behandelt und der Ester sodann im Vacuum abdestilliert; zurück bleibt ein gelber Syrup. Dieses Produkt wurde der gleichen Reinigungsmethode noch einmal unterzogen. Noch zurückgehaltener Essigester, ferner Spuren von Wasser sollten durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure entfernt werden. Nach wenigen Tagen aber begann eine krystallinische Ausscheidung, im weiteren Verlaufe fast vollständiges Festwerden, der Aldehyd anhydrisiert sich.

Die Darstellung des Aldehyds liesse sich kurz wie folgt zusammenfassen:

In 30 % wässriger Lösung wird Rohrzucker mit 0,3 % Oxalsäure bei 3^{at} drei Stunden erhitzt; die neutralisierte Reaktionsflüssigkeit gibt auf Zusatz von basisch essigs. Blei

nach mehrstündigem Stehen einen grossen Teil der Verunreinigungen als voluminösen Niederschlag ab. Das Ausziehen des Aldehyds kann nun vorgenommen werden durch Aether oder Essigester. Im ersteren Falle empfiehlt sich die Verwendung eines kontinuierlichen Extraktionsapparates, im letzteren genügt 5—6 maliges Ausschütteln in der Wärme. Durch fraktionierte Ausfällung kann ein ziemlich reines Produkt erhalten werden, ein kleiner Wasserzusatz verhütet das Festwerden.

Eigenschaften des Aldehyds.

Derselbe bildet einen farblosen sich an der Luft gelb färbenden Syrup, löst sich in Wasser, Alkohol, Essigester, weniger leicht in Aether. Bei der Destillation des Rohaldehyds steigt das Thermometer kontinuierlich höher, ohne bei einem Punkte konstant zu bleiben; die Flüssigkeit siedet von 60° an beständig unter lebhaftem Schäumen und Stossen, dennoch wird bis 200° nur wenig eines gelben Destillats erhalten. Dasselbe besteht hauptsächlich aus Furfurol, am Schmelzpunkt des Hydrazons als solches festgestellt. Von 200° an wird die Flüssigkeit bedeutend dunkler, bis 260° geht beim langsamen Erhitzen gleichfalls nur ein kleiner Teil über. Nun findet plötzlich eine heftige Reaktion statt, das Thermometer schiesst bis zur obersten Grenze und massenhaft gelber, schwerer Dampf entwickelt sich. In der Vorlage verdichten sich diese Dämpfe sofort zur krystallinischen Masse, im Destillationskolben bleibt viel Kohle zurück Wird das Erhitzen forciert, so stark es das Aufspritzen der Flüssigkeit gestattet, so geht der grösste Teil von 250—270° im flüssigen Zustande über. Diese Fraktion ist aufzufassen im wesentlichen als ein Gemenge des Aldehyds und seines Anhydrids. Von 270° an sind die Erscheinungen die gleichen wie beim langsamen Erhitzen, Auftreten derselben energischen Zersetzung.

Wird die Destillation unter vermindertem Drucke vorgenommen bei 20 mm, so wird von 180—210° eine grössere

Fraktion erhalten, das Thermometer bleibt auch hier nicht konstant, bei ca. 235° beginnend geht ein dickes gelbes Liquidum über, das rasch erstarrt. Die erste Partie ist grossenteils der Aldehyd, die zweite sein Anhydrid. Den Aldehyd im Vacuum zu rektifizieren, gelingt nicht. Es wird eine grosse Menge von Wärme latent, das Thermometer steigt ausserordentlich langsam, die Flüssigkeit siedet beständig, die Zersetzung tritt nunmehr bereits bei 150° ein.

Als Vertreter der Furfurangruppe gibt der Aldehyd die charakteristische Reaktion mit essigsaurem Anilin. Indessen steht dieselbe an Empfindlichkeit derjenigen des Furfurols bedeutend nach; die Nuance ist zudem ausgesprochen rot, beim Furfurol rotviolett. An noch feuchtem Anilinacetatpapier lassen sich die Unterschiede leicht kenntlich machen. Da auch mit anderen aromatischen Verbindungen, besonders mit Phenolen, Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Aldehyde auftraten, so wurden die Farbreaktionen beider in der folgenden Rubrik zusammengefasst. Ausführung der Reaktion: Die resp. Aldehyde mit der alkoholischen Lösung der entsprechenden Phenole oder Amine vermischt und einige Tropfen concentrierter Schwefelsäure zugegeben:

Furfurol:	Aldehyd:
mit α Naphtol	
rotviolett, sehr bald tiefblau werdend;	intensiv rotviolett, die Nuance hält sich längere Zeit unverändert;
mit Phenol	
bei sehr wenig Säure grün, bei weiterem Zusatz tiefblau;	wenig Säure carmoisinrot, bei mehr Säure schön blaugrün;
mit Salicylsäure	
bordeauxrot;	ohne typische Färbung grün brauner Niederschlag;

mit Diphenylamin

tiefrot;	weinrot, bei viel Säure Uebergang in grün, dann blau;

mit Thymol

grün, bald tiefblau werdend;	intensiv scharlachrot, sehr empfindliche Reaktion;

mit Orcin

tiefgrün, lebhafte Ausscheidung;	tiefrot, bei Zusatz von wenig Wasser plötzlich Umschlag in grün, Ausscheidung eines moosgrünen Niederschlages, bei Säurezusatz wieder rot;

mit Phloroglucin

grün;	tiefrot, höchst empfindlich.

Aehnlich wie Schwefelsäure wirken auch andere wasserentziehende Mittel. Ein Versuch wurde bei beiden Aldehyden mit Orcin und Chlorzink ausgeführt. Die Schmelze ist bei Furfurol grün, im anderen Falle rot. Die für Methylfurfurol angegebene Reaktion: Auftreten von Grünfärbung beim Ueberschichten von Schwefelsäure mit alkoholischer Aldehydlösung führte zu keiner charakteristischen Erscheinung.

Die bereits angegebene starke Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung ist hier sodann noch zu erwähnen.

Nachdem die angeführten Methoden den Körper nicht analysenrein lieferten, musste auch seine empirische Zusammensetzung aus der seiner Derivate geschlossen werden.

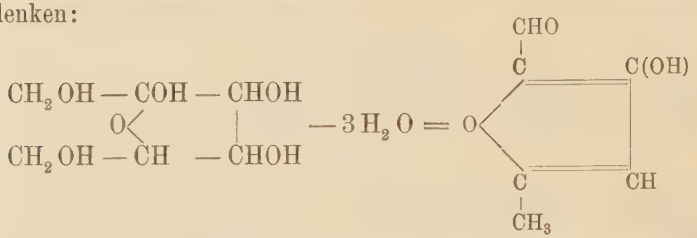
Wie gleich hier bemerkt werden soll, ergibt sich aus diesen Betrachtungen die Formel:

$$C_6H_6O_3$$

Der Körper wäre demnach aus Lävulose durch Austritt von drei Molekülen Wasser entstanden:

$$C_6H_{12}O_6 - 3H_2O = C_6H_6O_3$$

Mit zu Grundelegung der Tollens'schen Laktonformel kann man sich den Vorgang in nachstehenden Formeln ausgedrückt denken:

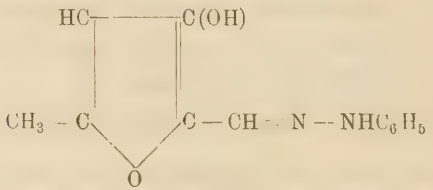


Lävulose — Oxy-methyl-furfurol

Die beiden endständigen primären Alkoholradikale verlieren ein Molekül Wasser, dadurch würde sich auf der einen Seite ein Oxydations-, auf der anderen ein Reduktionsvorgang ergeben. Durch Austritt von zwei weiteren Molekülen Wasser werden zwei doppelte Bindungen geschaffen, eine Erscheinung von allgemeinem Charakter. Die Stellung der Aldehydgruppe wie auch des Methyls ist im Bau der Lävulose bereits gegeben. Für den Ort des Hydroxyls sind zwei Annahmen möglich, die β oder γ Stellung, der Aldehyd- oder der Methylgruppe benachbart. Ein bestimmter experimenteller Nachweis, welche dieser Stellungen vom Hydroxyl eingenommen wird, liess sich nicht erbringen; doch sprechen eine Anzahl Gründe, welche später erörtert werden sollen, für die β Stellung. (Die Aldehydgruppe als α bez.)

Derivate des Aldehyds.

Phenylhydrazon.



Bei Einwirkung der berechneten Menge von essigsaurem Phenylhydrazin auf die wässrige Lösung des Rohaldehyds fällt

ein schweres Oel aus, das bald erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem verdünnten Alkohol oder Benzol und Behandeln mit Tierkohle wird das Condensationsprodukt in hellgelb gefärbten Krystallen erhalten.

Analysen:

1. 0,2062 g Substanz lieferten 0,1077 g Wasser und 0,5018 g Kohlensäure.
2. 0,2399 g Substanz lieferten 0,1238 g Wasser und 0,5853 g Kohlensäure.
3. 0,159 g Substanz gaben 19,8 ccm Stickstoff bei 21° C. und 727 mm Barometerstand.
4. 0,1792 g Substanz gaben 22,4 ccm Stickstoff bei 24° C. und 724,5 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_6H_6O_2 \cdot NNHC_6H_5$	1.	2.	3.	4.
C = 66,67 %	66,40 %	66,54 %	—	—
H = 5,56 %	5,75 %	5,75 %	—	—
N = 12,97 %			13,63 %	13,45 %

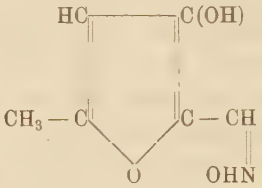
Die Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 138°, wird aus Alkohol in Blättchen erhalten, aus Benzol in Nadeln; die heisse Lösung in letzterem Falle ist rasch abzukühlen, da öfter beobachtet wurde, dass eine rein gelbe Lösung sich rotbraun färbte und beim Erkalten dann nur wenig von dem Körper ausschied. Die Verbindung ist lichtempfindlich, wird rasch dunkel, zeigt dann braungelbes Aussehen; durch Waschen mit Aether auf Thon werden diese Veränderungen oberflächlicher Natur wieder entfernt; beim Reiben in der Achatschale wird der Körper stark elektrisch; er reagiert natürlich nicht mit Anilinacetatpapier, löst sich nicht merklich in kochendem Wasser, nicht in Petroläther und Ligroin, leicht in Aether, sehr leicht in Essigester; ist nicht destillierbar, zersetzt sich vollständig. Gegen verdünnte Alkalien ist das Hydrazon ziemlich beständig, verdünnte Schwefelsäure bewirkt in der Wärme

weitergehende Veränderung, verdünnte Salzsäure färbt bereits in der Kälte rasch gelb, es findet zum grossen Teil Lösung statt; die erhaltene Flüssigkeit ruft nun starke Rötung von Anilinacetatpapier hervor.

Oxime.

Der Aldehyd reagiert leicht mit Hydroxylamin und bildet zwei gut krystallisierende Oxime.

Anti-Aldoxim.



Zu einem Molekül Aldehyd wurden etwas mehr als zwei Moleküle salzsaures Hydroxylamin[1]) in fein pulverisiertem Zustande gegeben, dazu allmählich die berechnete Menge kohlensaures Natrium in konzentrierter Lösung fliessen lassen; eine Temperaturerhöhung wurde durch Einstellen in kaltes Wasser vermieden. Nach mehrstündigem Stehen ist die Einwirkung beendet; es wurde nun 3 mal mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten desselben blieb ein gelb gefärbtes Oel, das im Vacuum zur strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Wiederholtes Reinigen aus viel heissem Chloroform lieferte den Körper in rein weissen Nadeln.

Die analytischen Ergebnisse sind die folgenden:

1. 0,1892 g Substanz gaben 0,3538 g Kohlensäure und 0,0875 g Wasser.
2. 0,1983 g Substanz gaben 18,7 ccm Stickstoff bei 716,5 mm Barometerstand und 21° C.
3. 0,1960 g Substanz gaben 17,8 ccm Stickstoff bei 718 mm Barometerstand und 18° C.

1) Ber. 16. 2988.

Berechnet für $C_8H_6O_2 \cdot NOH$	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C = 51,07 %	51,01 %	—	—
H = 4,97 %	5,14 %	—	—
N = 9,93 %		10,17 %	9,96 %

Der Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 77—78°; er ist leicht löslich in Wasser, in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol; aus letzterem Lösungsmittel werden lange Krystalllamellen von lebhaftem Glanze erhalten, doch eignet sich für die Reindarstellung Chloroform besser.

Das Oxim reduziert Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht; organische Säuren machen kein Hydroxylamin frei, verdünnte Mineralsäuren dagegen spalten in die Komponenten, nach dem Erwärmen deshalb starkes Reduktionsvermögen.

Zur Ermittelung der Configuration dieses Oxims wurde die von Goldschmidt[1]) angegebene Methode der Darstellung von Carbanilsäureestern zur Ausführung gebracht. Carbanil wird nach der hier gegebenen Vorschrift erhalten durch Destillation von 1 Molekül Phenylurethan, im Handel Euphorine bezeichnet, mit 2 Molekülen Phosphorsäureanhydrid. Das Destillat ist noch zu rektifizieren.

Ein Molekül Oxim (nicht absolut rein) wurde in entwässertem Aether gelöst und die äquivalente Menge Phenylisocyanat zugegeben; Auftreten geringer Niederschlagsbildung. Nach Filtration fielen beim Verdunsten des Aethers kleine stark glänzende Krystalle aus, die tafelförmigen Habitus zeigten und anscheinend dem rhombischen System angehören. Die Krystallmasse wurde wiederholt aus heissem Benzol gereinigt.

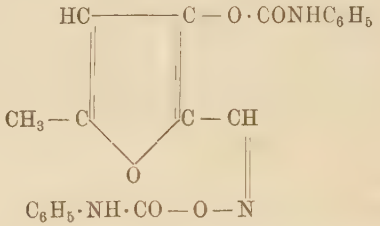
Die Analyse ergab:

0,1216 g Substanz lieferten 12,4 ccm Stickstoff bei 726 mm Barometerstand und 17° C.

1) Ber. 23. 2179.

Berechnet für $C_6H_6O_2 \cdot NOH \cdot (NCOC_6H_5)_2$	Gefunden:
N = 11,09 %	11,35 %

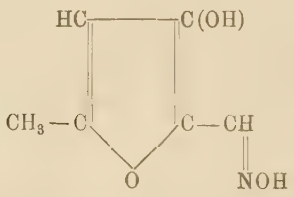
Die Konstitution dieses Additionsproduktes kann durch die Formel veranschaulicht werden:



Entsprechend dem Hydroxylgehalt des Aldehyds treten zwei Moleküle Carbanil in Reaktion. Der Körper schmilzt bei 118—119°, zersetzt sich aber in Uebereinstimmung mit allen Antiverbindungen erst bei höherer Temperatur bei 130° unter lebhafter Gasentwicklung. Der Ester ist nicht löslich in Wasser und kaltem Benzol, dagegen in Aether; aus einer heissen Benzollösung fallen infolge dessen beim Abkühlen sehr rasch undeutlich krystallinische Massen nieder.

Die Beständigkeit dieser Verbindung gegenüber jener des zweiten Oxims charakterisiert sie als zur Anti-Reihe gehörig.

Syn-Aldoxim.



Bei der Darstellung des ersten Oxims zeigte sich, dass die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf den Aldehyd erhaltene klare Lösung im Verlaufe von einigen Wochen eine

Krystallabscheidung beginnt. Die Quantität derselben nimmt mehr und mehr zu. Das ursprünglich entstandene Antialdoxim ist nach 6 Wochen zu $^2/_3$ in das neue Produkt umgewandelt; zunächst aus heissem Wasser gereinigt, dann noch aus Chloroform umkrystallisiert, wird ein blendend weisser Körper erhalten.

Analyse:

0,2947 g Substanz lieferten 27,5 ccm Stickstoff bei 17,5° C. und 724 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_6H_6O_2 \cdot NOH$	Gefunden:
N = 9,93 %	10,30 %

Es kann sich demnach durch Umlagerung nur das isomere Oxim gebildet haben. Die Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 108°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind gegenüber dem Antialdoxim etwas verändert; der Körper löst sich weniger leicht in Wasser und wird daraus in breiten farblosen Lamellen erhalten, aus Chloroform krystallisieren schöne Nadeln, das Antialdoxim erscheint meist ölig unter späterem Festwerden. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren tritt ebenso Spaltung in die Komponenten ein; das unveränderte Oxim reagiert nicht mit Fehling'scher Lösung. Wird dieses Syn-Aldoxim $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden auf 115—120° gebracht, also über den Schmelzpunkt erhitzt, so zeigt ein erneuter Schmelzversuch des erkalteten Körpers, dass sich eine Umlagerung vollzogen hat, das Flüssigwerden erfolgt nun bei 77—78°; es hat demnach eine Rückbildung zum Antialdoxim stattgefunden.

Eine direkte rasche Umlagerung der Anti-Verbindung durch Erhitzen z. B. eine Stunde am Rückflusskühler konnte nicht beobachtet werden; die Bildung der Syn-Verbindung erfordert eine längere Zeitdauer, sie ist auch nach 6 Wochen nicht vollständig. Wird nämlich das Synaldoxim von der Flüssigkeit, aus welcher die Ausscheidung erfolgte, filtriert,

so ist darin die Antiverbindung als restierender Teil durch den Schmelzpunkt 77—78° nachzuweisen.

Ein Beweis für die Configuration des zweiten Oxims wurde gleichfalls in dem Verhalten des Carbanilsäureesters gesucht.

Beim Eintropfen von Phenylisocyanat in die ätherische Lösung dieses Oxims entsteht sofort ein voluminöser, krystallinischer, schwach gelb gefärbter Niederschlag; nach Filtration desselben wurden aus der Mutterlauge beim Verdunsten des Aethers zu Bündeln vereinigte Krystallnadeln erhalten; ein Unterschied dieser beiden Ausscheidungen im Schmelzpunkt hob sich schon nach 1 maligem Umkrystallisieren. Zweimal aus Benzol gereinigt wurde dieser Ester rein weiss erhalten.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 85—86°, sie ist unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol, bedeutend leichter auch in Benzol im Vergleich zum α Carbanilsäureester; aus diesem Lösungsmittel daher in gut ausgebildeten radialförmig orientierten Nadeln erhaltbar. Der Körper zeigt eigenartig klebrige Beschaffenheit und ist ausserordentlich zersetzlich. Beim Uebergang in den flüssigen Zustand bei 85° tritt auch sogleich vollständige Zersetzung ein unter starker Gasentwicklung; dieses Verhalten ist speziell charakteristisch für Syn-Verbindungen. Beim Trocknen dieses Additionsproduktes zeigte sich, dass nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen bereits bei 50° eine vollständige Zersetzung eintritt; die Masse ist dickflüssig geworden, Gasbläschen entweichen, ausgesprochener Anilingeruch ist bemerkbar. Das Vorhandensein dieses Spaltungsproduktes wurde durch die Chlorkalkprobe nachgewiesen. In dem Syrup ist ein fester Körper suspendiert, der, auf Thon abgesaugt und gereinigt, durch seinen hohen Schmelzpunkt sich als Diphenylharnstoff charakterisierte. Die Zersetzung geht demnach in diesem Falle in gleicher Weise vor sich wie bei beständigeren β Carbanilsäureestern durch Einwirkung sehr verdünnter Natronlauge.

Eine Analyse dieser Verbindung konnte infolge der unvermuteten, leichten Zersetzlichkeit nicht ausgeführt werden. Der Additionskörper hat sich in jeder Hinsicht als der β Reihe angehörig erwiesen.

Vielleicht ist es angezeigt, das beiden Oximen zugrunde liegende Radikal einzufügen in die von Hantsch[1]) zur Aufstellung gebrachte Reihenfolge von Radikalen, deren Endglieder je nur die Bildung eines einzigen Oxims gestatten. Im vorliegenden Falle hält wahrscheinlich der homologe Furfurolrest der Anziehung des Wasserstoffs das Gleichgewicht; die Anti- und die Syn-Verbindung können mit Leichtigkeit in einander übergeführt werden, jede Verbindung ist gut krystallisiert und beständig. Entsprechend diesen Verhältnissen dürfte der Platz hinter dem Stammfurfurolrest anzugeben sein.

Kurz möge noch erwähnt werden, dass auch die Schmelzpunktsverhältnisse der Carbanilsäureester jenen des Furfurols und des Benzaldehyds analog sind. Das höher schmelzende Oxim gibt das niedriger schmelzende Additionsprodukt und umgekehrt.

Ueberführung von Furfur-syn-aldoxim in Anti-aldoxim.

Nachdem von einem gleichen Verhalten des Furfurols, Umlagerung durch Ueberschmelzung, nichts bekannt war, wurde ein gleicher Versuch auch hier zur Ausführung gebracht; der Erfolg war ebenso günstig.

Das auf bekannte Weise dargestellte Furfur-syn-aldoxim vom Schmelzpunkt 89° wurde im geschlossenen Rohr zwei Stunden auf 100—105° gehalten (im offenen Gefäss findet ein ziemlich rasches Verdampfen statt). Nach dem Erstarren beginnt das Oxim bereits bei 45° zu schmelzen, erst bei 68° aber sind die letzten Anteile flüssig geworden, entsprechend einem von Odernheimer[2]) untersuchten Gemenge. Es musste

1) Ber. 25. 2167.
2) Ber. 16. 2988.

also auch hier der gleiche Vorgang stattgefunden haben. Bei zweistündigem Erhitzen ist aber die Umlagerung erst eine teilweise. Die Cyanatprobe machte diese Folgerung zur Gewissheit.

Die ätherische Lösung des Oximgemisches gibt auf Zusatz von Phenylisocyanat sofort einen Niederschlag vom Schmelzpunkt 65°; beim Flüssigwerden geht dieser Ester auch sogleich in Zersetzung über. Die ätherische Mutterlauge liefert einen Körper vom Schmelzpunkt 135°. Für den reinen Anticarbanilsäureester des Furfurols ist derselbe 138°; die beiden Werte dürfen wohl als entsprechend angesehen werden.

Es kann demnach auch beim Furfurol das Ueberschmelzen des Syn-aldoxims als Darstellungsmethode des Anti-aldoxims aus dem Ersteren erwähnt werden.

Oxydation des Aldehyds.

Von den in Frage kommenden Oxydationsmethoden vollzieht sich jene unter Anwendung von Silberoxyd sehr glatt. Es wurden hiebei folgende Bedingungen eingehalten:

Wenig mehr als die aequivalente Menge Silbernitrat (auf ein Molekül Aldehyd zwei Moleküle Silbersalz) wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, die doppelte Quantität an erforderlichem Natronhydrat zugegeben und das ausgeschiedene Silberoxyd durch Ammoniak eben in Lösung gebracht. Zu diesem Oxydationsmittel fliesst nun tropfenweise der mit Wasser verdünnte Aldehyd. Sofort beginnt die Abscheidung von Silber, im Verlaufe des Prozesses bildet sich ein sehr hübscher Silberspiegel an den Wandungen des Gefässes. Nach einstündigem Stehen wird filtriert. Das Filtrat ist gelb gefärbt und wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure etwa 6 bis 7 mal mit Essigester ausgezogen. Aether eignet sich weniger gut, da die gebildete Säure darin schwer löslich ist. Um das Ausschütteln nicht mit grossen Flüssigkeitsmengen vornehmen zu müssen, kann die wässrige Lösung der Säure nach dem Neutralisieren auch auf dem Wasserbade mit Alkohol einge-

dampft werden; der Rückstand ist dann gleichfalls mit warmem Essigester zu erschöpfen.

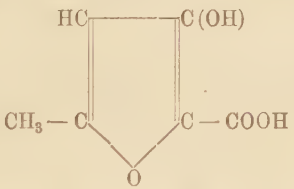
Die in beiden Fällen erhaltene orangegelbe Essigesterlösung wird durch kurzes Aufkochen mit Kohle fast entfärbt. Stark concentriert scheidet diese Lösung beim Erkalten reichliche Krystallmengen aus. Die Ausbeuteverhältnisse sind als günstig zu bezeichnen, 5 g Rohaldehyd geben 3,2 g reine Säure.

Analysen:

1. 0,2726 g Substanz lieferten 0,5073 g Kohlensäure und 0,1037 g Wasser.
2. 0,2666 g Substanz lieferten 0,4973 g Kohlensäure und 0,1017 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_6O_4$	Gefunden: 1.	2.
C = 50,71 %	50,68 %	50,87 %
H = 4,22 %	4,19 %	4,24 %

Die Zusammensetzung entspricht also einer Oxymethylbrenzschleimsäure



Die Säure schmilzt bei 148° unter starker Bräunung, die Zersetzung schreitet bei Temperaturerhöhung rasch vor. Als Oxysäure ist sie in Wasser leichter löslich als die Brenzschleimsäure, ziemlich schwer dagegen in Aether. Leicht wird die Säure aufgenommen von Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Aceton und Amylalkohol; unlöslich ist sie in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Für Krystallisationszwecke hat sich eigentlich nur Essigester bewährt, aus stark eingeengten Lösungen werden hieraus farblose, doppelbrechende

Tafeln erhalten, die in grösserer Quantität beisammen schwach gelbgrün erscheinen. Die Säure ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, sie reagiert nicht mit Anilinpapier, ihre wässrige Lösung gibt mit conc. Schwefelsäure gelbe Färbung, die allmählich dunkler wird; conc. Salzsäure lässt ohne sichtliche Veränderung.

Der Hydroxylgehalt der Säure wurde direkt nachgewiesen durch die Reaktion mit Eisenchlorid,[1]) die typische Gelbfärbung tritt ausserordentlich scharf ein. Mit Thymol und Schwefelsäure wird schwach Rosafärbung erhalten, mit Orcin konnte erst durch viel Säure diese Nuance hervorgerufen werden; sie verschwindet sogleich wieder bei Zusatz von sehr wenig Wasser, ein charakteristischer Unterschied zu dem Verhalten des Aldehyds. Phenol wirkt ebenso, Phloroglucin bringt nur mehr gelben Farbenton hervor, bei Anwendung von Diphenylamin und Schwefelsäure keine Farbreaktion.

Ein Reduktionsversuch durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit Zinkstaub führte nicht zum Ziele. Die Säure bleibt intakt. Bei Anwendung von concentrierter Jodwasserstoffsäure wird das Produkt aber völlig zerstört.

Darstellung von Salzen der Säure.

Silbersalz.

$$C_5H_5O_2COOAg + H_2O$$

Die wässrige Lösung der Säure wurde erhitzt und frisch gefälletes kohlensaures Silber zugebracht. In der Kälte findet eine Einwirkung nicht statt, erst beim Erwärmen lebhafte Kohlensäureentwicklung. Die filtrierte Lösung muss im Vacuum möglichst rasch concentriert werden. Beim Erkalten im Dunkeln werden weisse Prismen erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein sind. Das Trocknen wird durch Waschen

1) Ber. 19. 2726.

mit Alkohol und Aether und Stehen über Schwefelsäure vollzogen. Die Zuzammensetzung dieses Salzes ergab die Bestimmung ihres Silbergehaltes.

1. 0,2569 g Substanz lieferten 0,1046 g Ag.
2. 0,2520 g Substanz lieferten 0,1022 g Ag.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_5O_4Ag \cdot H_2O$	1.	2.
Ag = 40,45 %	40,72 %	40,56 %

Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem sehr wenig, nicht in Alkohol; es ist ferner ausserordentlich lichtempfindlich; beim langsamen Auskrystallisieren werden dicke, massige Prismen erhalten, die aber infolge der langsamen Ausscheidung immer einen Stich ins Bräunliche zeigen; aus concentrierten Lösungen dagegen fallen kleine, lebhaft glänzende Nadeln aus. Beim Trocknen verlieren die Krystalle bereits unter 100° teilweise ihr Wasser.

Kupfersalz.

$(C_5H_5O_2COO)_2Cu$.

Auch hier muss die Lösung der Säure erst erwärmt werden, bevor der Zusatz von basisch kohlensaurem Kupfer erfolgt, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat ist gleichfalls gut anwendbar; hier kann die Salzbildung an dem Uebergang der farblosen Lösung in Grün beobachtet werden. Nach der Concentration werden beim Erkalten moosartige Gebilde ausgeschieden, die nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mittlerer Concentration als blaugrüne Masse erhalten wurden.

0,2266 g Salz lieferten 0,0518 g CuO gleich 0,0413 g Cu.

Berechnet für $(C_6H_5O_4)_2Cu$	Gefunden:
Cu = 18,26 %	18,22 %

Das Salz erscheint amorph; erst unter dem Mikroskop werden dünne übereinander gelagerte Tafeln erkannt. Die

Verbindung ist in Wasser bedeutend leichter löslich als das Silbersalz, schwer löslich in Alkohol.

Calciumsalz.

$(C_5H_5O_2COO)_2Ca$.

Kohlensaurer Kalk wirkt bereits auf die schwach erwärmte wässrige Lösung der Säure. Die erhaltene Salzlösung muss fast vollständig eingedampft werden, um die Verbindung zur Ausscheidung zu bringen. Aus heissem concentrierten Alkohol wurden rein weisse Krystallkrusten erhalten.

0,2144 g Substanz lieferten 0,0333 g CaO gleich 0,0237 g Ca.

Berechnet für $(C_6H_5O_4)_2Ca$	Gefunden:
Ca = 11,05 %	11,10 %

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol; sie krystallisiert aber im Gegensatz zum Kupfersalz ausgezeichnet gut.

Es wurde ferner versucht, ob nicht durch anderweitige Zuführung von Sauerstoff aus dem Aldehyd die Säure resultieren würde.

Schiff[1]) erreichte dies beim Furfurol durch Aetzkali, wobei unter gleichzeitiger Bildung von Furfuralkohol Brenzschleimsäure erhalten wird.

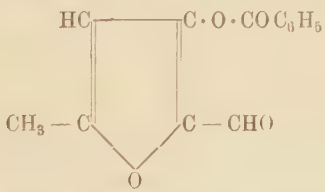
Nach dem Verfahren von Schiff wurden 5 g Aldehyd mit 2,2 g Aetzkali und wenig Wasser versetzt, sofort Eintreten starker Dunkelfärbung; eine Ausbeute an fassbarem Produkte konnte nicht erhalten werden; bei der labilen Art der Verbindung erstreckt sich natürlich die Einwirkung bis zur Zersetzung.

Ein zweiter Versuch wurde mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Der Aldehyd wird stark mit Wasser verdünnt, diese

1) Ann. 239. 374.

Lösung während des Prozesses stets schwach alkalisch gehalten und die Permanganatlösung tropfenweise zugegeben. Die Entfärbung geht glatt, die Flüssigkeit nimmt schwach birnartigen Geruch an; die Oxydation verläuft jedoch nicht derart, dass zunächst die Aldehydgruppe in Carboxyl übergeführt wird; denn nach Zuführung von 5 Atomen Sauerstoff findet noch Rötung von Anilinpapier statt, auch die Silberspiegelreaktion wird noch erhalten. Die Oxydation wurde fortgesetzt, bis keine Entfärbung der zufliessenden Permanganatlösung mehr stattfand. Eine Erhöhung der Temperatur war durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser vermieden worden. Es wurden 7 Atome Sauerstoff verbraucht. Nach dem Eindampfen des Filtrats mit Alkohol verblieb eine geringe Menge eines Körpers; derselbe wurde, mit Tierkohle entfärbt, aus viel heissem Wasser gereinigt, in farblosen, glänzenden sternförmig gruppierten Krystallen erhalten. Ueberraschenderweise bleiben dieselben bis 300° unverändert und werden selbst von concentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen. Höher erhitzt tritt schwache Zersetzung ein; es sublimieren weisse glänzende Blättchen, die zwischen 121—123° schmelzen und sich bereits in kaltem Wasser lösen. Beide Körper reagieren sauer. Die Charakterisierung dieser Verbindungen konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen verden.

Benzoylderivat des Aldehyds.



Der Aldehyd wird in verdünnter Natronlauge gelöst, Benzoylchlorid zugegeben, abgekühlt und tüchtig geschüttelt, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden; die Flüssig-

keit hat natürlich stets alkalisch zu sein; die Reaktion erfolgt sofort, ein schweres braunes Oel wird abgeschieden. Nachdem durch Decantieren die Flüssigkeit abgehoben, wird das Produkt mit alkalischem Wasser gewaschen; das Festwerden erfolgt alsbald. Der Körper wird nun in Alkohol gelöst, bei Wasserzusatz milchige Trübung, Oeltröpfchen schwach gelb und lange Krystalle scheiden sich aus. Nach wiederholter Reinigung ist das Produkt weiss.

0,2552 g Substanz lieferten 0,6353 g Kohlensäure und 0,1041 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_5O_3 \cdot C_6H_5CO$	Gefunden:
C = 67,83 %	67,91 %
H = 4,35 %	4,53 %

Der Ester schmilzt bei 55°, krystallisiert in Centimeter langen Nadeln; nach dem Schmelzen erfolgt ein Festwerden erst wieder durch Zufügung eines Krystalles. Das Produkt ist in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr wenig löslich; schöne Krystalle werden auch aus heissem Petroläther erhalten. Der Körper ist leicht löslich in warmem Ligroin, in Benzol, Alkohol und Essigester; nicht unzersetzt destillierbar. Mit Anilinpapier gibt das Derivat eine bedeutend schwächere Reaktion als der freie Aldehyd. Mit alkoholischer Thymollösung und einem Tropfen Schwefelsäure erfolgt die charakteristische Rötung, desgleichen, wenn als wasserentziehendes Agens Chlorzink gewählt wird. Das Verhalten gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist bereits erwähnt.

Darstellung von Lävulinsäure aus dem Aldehyd.

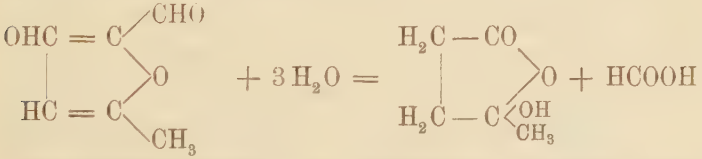
Die Entstehung dieser Säure aus dem Furfurolderivat ist bereits durch Düll[1]) angeführt worden. Unter gleichen

1) l. c.

Versuchsbedingungen war das Resultat vollständig übereinstimmend.

2 g Aldehyd wurden mit 4 g Oxalsäure und 40 g Wasser eine Stunde auf 3 Atmosphären erhitzt. Die erhaltene braune Lösung zeigte nur schwache Rötung mit essigsaurem Anilin; nach dem Behandeln mit Tierkohle nahm die neutralisierte Flüssigkeit gelbe Färbung an. Mit Essigsäure und Phenylhydrazin versetzt, erfolgte eine intensive Niederschlagsbildung. Eine Wägung dieses Rohhydrazons ergab 2,935 g, was einem Werte von ca. 80 % Lävulinsäure entspricht. Der Uebergang von Oxymethylfurfurol in diese Säure kann als Aufnahme von Wasser unter gleichzeitiger Abspaltung von Ameisensäure gedacht werden.

Zu grunde gelegt wurde für die Lävulinsäure die Laktonformel (auch nach der gewöhnlichen empirischen Formel lässt sich der Vorgang veranschaulichen).



Oxy-methyl-furfurol = Lävulinsäure + Ameisensäure

Die doppelten Bindungen werden durch Wasseraufnahme beiderseits gelöst; die Aldehydgruppe dürfte als Ameisensäure abgespalten werden. Diese Ansicht wird unterstützt durch das Ergebnis des folgenden Versuchs.

Mit 1 g Aldehyd wurde die gleiche Operation wie oben zur Ausführung gebracht; die neutralisierte Flüssigkeit aber mit Schwefelsäure angesäuert und 2 Stunden ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. Durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge wurden 0,15 g flüchtige Säure nachgewiesen.

Die Umwandlung des Aldehyds in Lävulinsäure ist auch unter gewöhnlichen Druckverhältnissen ausführbar. 1 g Aldehyd

mit 1,08 g Schwefelsäure und 15 g Wasser 10 Stunden erhitzt liefert die Säure in einer Ausbeute, die den halben Betrag des oben angeführten Versuchs erreicht.

Nachdem im Vorhergehenden eine Beschreibung verschiedener Derivate des Aldehyds gegeben worden, sollen nunmehr die Gründe erörtert werden, welche für die β Stellung des Hydroxyls im Aldehydmolekül sprechen:

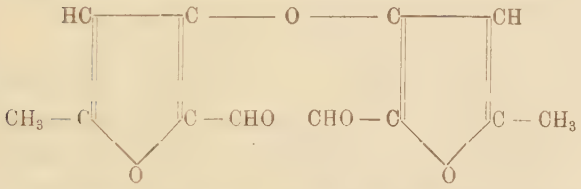
1. Der labile Charakter des Aldehyds bedingt durch die Nachbarschaft von zwei negativen Substituenten.
2. Der gegenseitige Einfluss dieser beiden Gruppen bedingt einerseits die leichte Anhydrisation, macht andererseits die Aldehydgruppe unfähig gewisse Reaktionen einzugehen, so hauptsächlich Additionsreaktionen, wodurch ein Hydroxyl an das Aldehydkohlenstoffatom gelagert wird; derartige Derivate konnten nicht erhalten werden. Diesbezügliche Versuche mögen hier in Kürze Erwähnung finden.

   Bisulfite reagieren nicht, ein Furoin analoges Produkt wurde nicht erhalten, Blausäure bildet kein krystallisiertes Nitril, die Einwirkung von Ammoniak lieferte in verschieden modifizierten Versuchen braune, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinende Massen; sie sind in Säuren löslich, auch in Alkohol, wieder ausgefällt zeigen sie stets das nämliche Aussehen; es müssen diese Produkte daher wohl als Zersetzungskörper aufgefasst werden.
3. Die geringe Beständigkeit der aus dem Aldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd resultierenden Oxysäure beim Schmelzen.
4. Die Unfähigkeit dieser Säure ein Lakton zu bilden.
5. Der Uebergang des Aldehyds in Lävulinsäure findet hierin eine einfache Erklärung.

II. Teil.

Methylfurfuroloxyd und Derivate.

Darstellung von Methylfurfuroloxyd.



Der angeführte Uebergang des Aldehyds in sein Anhydrid geht je nach dem Grade der Reinheit mehr oder minder rasch vor sich. Das gewöhnliche Rohprodukt zeigt erst nach mehreren Wochen beginnende Krystallausscheidung. Ist dieser Punkt erreicht, so schreitet der Prozess rasch vorwärts; im Verlaufe von ca. 6 Wochen wird eine compacte Krystallmasse erhalten, bestehend aus centrisch angeordneten wohl ausgebildeten Nadeln. In diesem Zustande, durchtränkt von brauner Mutterlauge, sind dieselben ausserordentlich schwer fassbar. Beim Stehen an der Luft verflüssigen sie sich, desgleichen bereits durch die Handwärme, in einer Kältemischung dann wieder erstarrend. Alle Lösungsmittel verflüssigen oder lösen. Es gelingt nur ihrer habhaft zu werden durch Verbringen auf Thon und Vermeidung von Erwärmung etwa durch Zerreiben. Nach mehrstündigem Liegen ist die Mutterlauge soweit abgesaugt, dass die Krystalle gelb erscheinen. Durch Bespritzen derselben mit kaltem Essigester oder einem Gemisch von Aether und Essigester sind sie rein weiss erhalten worden; die Verluste sind allerdings nicht unbedeutend.

Setzt man dagegen ziemlich reinen Aldehyd dem Vacuum über Schwefelsäure aus, so ist nach einigen Tagen das Ganze erstarrt zu kleinen kugelförmig vereinigten Krystallen.

Für die Darstellung von Methylfurfurolanhydrid erwies es sich am günstigsten die oben besprochene Bildungsweise mit der Entstehung bei der Destillation zu combinieren.

In kleinen Portionen wird der Aldehyd zunächst einer Destillation unter starker Luftverdünnung unterworfen. Die Temperatur ist möglichst rasch auf 190° zu bringen, was erreicht wird dadurch, dass man die Flüssigkeit im starkwandigen Fraktionierkolben von oben herab und von seitwärts erhitzt; das lästige Stossen und Uebers pritzen wird auf diese Weise vermieden. Bei 190° wird die Vorlage gewechselt und mit dem Erhitzen in gleicher Art fortgefahren bis etwa 270°. Die Flüssigkeit geht zum grössten Teil bis zu dieser Temperaturhöhe über, dann folgt noch eine kleine Zersetzung mit geringer Dampfbildung. Das Destillat erstarrt nur zum kleineren Teil direkt; nach eintägigem Stehen im luftleeren Exsiccator aber ist vollständiges Festwerden erfolgt; das bei der Destillation erhaltene Gemenge beider Körper hat das abspaltbare Wasser abgegeben. Auf dem Thonteller wird die vorhandene Mutterlauge gut abgesaugt, die Masse etwas mit Aether gewaschen, das Produkt sodann wiederholt aus Alkohol mittlerer Concentration unter Behandeln mit Tierkohle umkrystallisiert. Es werden so rein weisse Nadeln erhalten. Die ausgeführten Analysen haben folgende Werte ergeben:

Berechnet für $C_6H_5O_2-O-C_6H_5O_2$	Gefunden:	
C = 61,54 %	61,30 %	61,55 %
H = 4,28 %	4,31 %	4,53 %

Aus zwei Molekülen Aldehyd ist demnach ein Molekül Wasser ausgetreten:

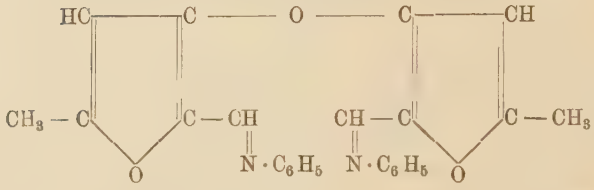
$$2\,C_6H_6O_3 - H_2O = (C_6H_5O_2)_2 \cdot O$$

Da unter Wahrung der Aldehydnatur nur zwei Hydroxyle zwischen zwei Molekülen Aldehyd sich condensieren können,

so wird dadurch eine ätherartige Bindung geschaffen. Aus dem labilen Aldehyd ist nunmehr ein sehr beständiges Condensationsprodukt entstanden. Dass die Umgestaltung des Aldehyds keine tiefergehendere — wie das vielleicht bei der hohen Destillationstemperatur zu vermuten wäre — und dass die Struktur des neuen Körpers nicht wohl eine andere sein kann, ergibt sich unter anderem auch aus der Entstehungsweise beim Stehen des Aldehyds über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Methylfurfuroloxyd zeigt einen Schmelzpunkt von 112° und wird aus Alkohol in prachtvollen langen federförmigen Nadeln erhalten; es löst sich schwer in kochendem Wasser und in Aether und ist fast unlöslich in kaltem Benzol und Eisessig; verdünnte Säuren wirken beim Erhitzen verschieden ein. Nach zweistündigem Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade fällt beim Erkalten der grössere Teil der angewandten Probe unverändert aus. Diese Lösung reagiert auf Anilinpapier deutlich, während eine ursprüngliche nur sehr schwache Färbung hervorruft; aus Lösungen in Salpetersäure und Salzsäure fallen nach dem Kochen keine Krystalle mehr aus. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien tritt rasch Gelbfärbung dann Verharzung ein, der Aldehydnatur entsprechend; ein Vereinigungsbestreben mit Carbanil — von einer Hydroxylgruppe würde dasselbe verlangt — besteht nicht. Die heisse wässrige Lösung reduziert energisch amoniakalische Silberlösung, desgleichen Fehling'sche Lösung; zu einem Tropfen Anilinacetat einen Krystall gegeben wird carmoisinrote Färbung erhalten, Anilin allein gibt im Gegensatz zum Aldehyd keine Farbreaktion, wohl aber ein wohlcharakterisiertes Condensationsprodukt. Das Methylfurfuroloxyd reagiert in ähnlicher Weise mit Phenolen; bei Anwendung von Thymol ist die Nuance der Rotfärbung etwas weniger intensiv, α Naphtol gibt schön violette Färbung.

Anilid von Methylfurfuroloxyd.



Zu zwei Molekülen Anilin (etwas überschüssig) wird ein Molekül Methylfurfuroloxyd in fein pulverisiertem Zustande gebracht; nach 10 Minuten beginnt beim Reiben plötzlich die Einwirkung, das Ganze erstarrt zur festen Masse. Zur Beendigung derselben und vollständigen Durchdringung wurde Essigsäure zugegeben. Auftreten der erwähnten Rötung, bei Wasserzusatz verschwindet dieselbe, das Condensationsprodukt bleibt schwach gelb ungelöst zurück. Mehrere male aus Alkohol gereinigt, wird der Körper in weissen Krystallblättern erhalten, die stets einen Stich ins Gelbe besitzen.

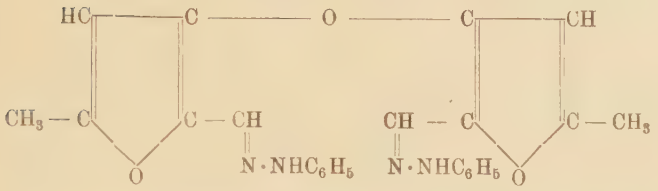
Die Zusammensetzung des Anilids ergaben folgende Analysen:

1. 0,1348 g Substanz lieferten 9 ccm Stickstoff bei 14,5° C. und 724 mm Barometerstand.
2. 0,1625 g Substanz lieferten 10,95 ccm Stickstoff bei 14° C. und 722½ mm Barometerstand.

Berechnet für $(C_6H_5ONC_6H_5)_2O$	Gefunden:	
$N = 7{,}29\ \%$	$7{,}49\ \%$	$7{,}59\ \%$

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 124°; es findet hier bei der Bildung des Körpers die normale Reaktion statt, der Aldehydsauerstoff tritt mit den zwei Atomen Wasserstoff der Amidogruppe als Wasser aus; das gleiche Verfahren beim Oxymethylfurfurol zur Ausführung gebracht verursacht nur die typische Farbreaktion, beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein Niederschlag nicht.

Hydrazon von Methylfurfuroloxyd.



Gleiche Gewichtsteile Methylfurfuroloxyd und Phenylhydrazin zusammengebracht, erstarren nach einigen Minuten zur gelben Masse. Auf Thonteller wird durch Waschen mit Aether das Produkt weiss; doch ist diese Art der Reinigung mit grossen Verlusten verbunden. Besser eignet sich Alkohol; das Hydrazon bleibt aber auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel schwach gelb.

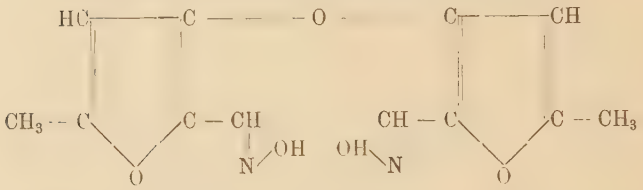
Analysen:

1. 0,1367 g Substanz lieferten 17,5 ccm Stickstoff bei 21° und 721 mm Barometerstand.
2. 0,1022 g Substanz lieferten 12,95 ccm Stickstoff bei 17° und 720,5 mm Barometerstand.

Berechnet für $(C_6H_5O \cdot NNHC_6H_5)_2 \cdot O$	Gefunden:	
N = 13,53 %	13,89 %	13,95 %

Das Hydrazon zeigt einen Schmelzpunkt von 139°; es ist in Alkohol bedeutend schwieriger löslich als das Hydrazon von Oxymethylfurfurol; zur Aufnahme des Körpers ist ganz concentrierter heisser Alkohol nötig, beim Erkalten fällt das Produkt in kleinen nadelförmigen Krystallen fast vollständig aus. An der Luft tritt ziemlich rasche Verfärbung ein.

Syn-aldoxim von Methylfurfuroloxyd.



Das Anhydrid wurde in warmem Alkohol von 50 % gelöst, mit zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin versetzt und die berechnete Menge Natriumkarbonat zugegeben; zur Unterstützung der Einwirkung eine Stunde auf Wasserbadtemperatur gehalten. Eine sichtliche Veränderung hatte sich noch nicht vollzogen, das Erhitzen wurde deshalb eine weitere Stunde fortgesetzt und zwar zur Erhaltung gleicher Concentration mit aufgesetztem Kühlrohr. Die klare Lösung trübte sich, nach 2 stündiger Reaktionsdauer war ein dicker Krystallbrei erhalten worden; nach der Filtration schied sich aus dem Filtrate im Verlaufe mehrerer Stunden noch eine kleine Portion Krystalle ab, die aber einen ungefähr 15° tieferen Schmelzpunkt zeigten als das erste Produkt (dieses 158). Sie wurden mit der Mutterlauge eine weitere Stunde erhitzt, um eventuell noch unverändertes Methylfurfuroloxyd in Reaktion zu bringen. In der That zeigte auch dieser Rest nunmehr den gleichen Schmelzpunkt. Der Prozess verläuft quantitativ. Dass das gesuchte Oxim vorlag, zeigen die folgenden analytischen Belege:

1. 0,1378 g Substanz lieferten bei 19° und 721 mm Barometerstand 13,75 ccm Stickstoff.
2. 0,2179 g Substanz lieferten bei 14° C und 721 mm Barometerstand 21,21 ccm Stickstoff.

Berechnet für $(C_6H_5O \cdot NOH)_2 \cdot O$	Gefunden:	
N = 10,67 %	10,92 %	10,89 %

Das Oxim schmilzt bei 167—168°; es löst sich in Essigester und Aceton, in verdünntem heissen Alkohol leichter als in concentriertem; der Körper wird dagegen nicht merklich aufgenommen von Aether, Benzol und Chloroform; in verdünnten Alkalien bilden sich die entsprechenden löslichen Salze; verdünnte Säuren spalten; (nach der Einwirkung Reduktion von Fehling's Lösung) kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid verursacht gleichfalls Freiwerden von Methylfurfuroloxyd, am Schmelzpunkt 112° eines ausgeschiedenen Körpers (nach erfolgtem Wasserzusatz) nachgewiesen. Das Oxim ist nicht destillierbar; es bräunt sich beim Erreichen des Schmelzpunktes, darüber erhitzt findet Zersetzung statt.

Die folgenden Versuche waren darauf gerichtet einerseits die Configuration des vorliegenden Oxims nachzuweisen, andererseits das zweite Isomere zur Darstellung zu bringen.

Von der Annahme ausgehend, dass hier wie bei den meisten derartigen Reaktionen die Antiform entstanden sei, wurden verschiedene Versuche zur Umlagerung in die Isoreihe ausgeführt. Eine ziemlich allgemeine Methode beruht in der Darstellung des salzsauren Salzes und Neutralisation desselben. Die Reaktion wurde in Essigesterlösung vorgenommen. Beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas scheidet sich das Salz aus; nach Neutralisation zeigte jedoch das resultierende Produkt den ursprünglichen Schmelzpunkt.

Eine Probe in weingeistiger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt ruft eine Veränderung nicht hervor.

Nachdem eine Umlagerung des Oxims nicht erreicht werden konnte, scheint die Ansicht begründet, dass hier das Isooxim vorliegt. Zu dem gleichen Schlusse veranlasste auch das Verhalten des Carbanilsäureesters.

Der absolute Ausschluss von Wasser, die Nichtlöslichkeit in Aether und Benzol machten ein direktes Zusammenbringen von Oxim und Isocyanat erforderlich. Sofort beim Zusammen-

treffen der beiden Körper tritt lebhafte Gelbfärbung ein. Das Reaktionsprodukt wurde auf Thonteller gebracht und mehrmals mit Aether gewaschen. Die Färbung bleibt konstant gelbgrün. Der Ester schmilzt bei 76—77° unter lebhafter Gasentwicklung. Auch nach wiederholtem Behandeln mit Benzol und Aceton blieb dieser Schmelzpunkt unverändert; der Körper ist demnach als homogen zu betrachten. Dieser Carbanilsäureester ist ausserordentlich labiler Natur. Er löst sich in 95 % Alkohol, in Aceton allmählich auf, in Essigester, Benzol erst beim Erwärmen; hiebei tritt schon bei geringer Temperaturerhöhung ein plötzlicher Umschlag der gelbgrünen Färbung in weiss ein unter Lösung; beim Verdunsten hinterbleibt ein dicker Syrup, der auch nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Aus keinem Lösungsmittel konnte der Ester unverändert wiedererhalten werden. Diese Unbeständigkeit, die sofortige Zersetzung beim Schmelzen sind Eigenschaften, die, ebenso wie der niedere Schmelzpunkt, nur β Verbindungen zukommen; demnach gehört auch das Oxim dieser Klasse an. Ein Umlagerungsversuch, von dieser Syn- zur Antiverbindung zu gelangen, führte zu Zersetzungsprodukten. Das Oxim wurde nämlich in entwässertem Aceton gelöst und sehr wenig gasförmige Salzsäure[1]) eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen war die Lösung braun geworden, eine krystallisierte Verbindung konnte daraus nicht mehr erhalten werden. Eine Ueberschmelzung führte ebenfalls zu negativem Resultate. In der Capillare verflüssigt, nach dem Erstarren wieder geschmolzen zeigte das Produkt keinerlei Veränderung; ein länger andauerndes Ueberschmelzen ruft völlige Zersetzung hervor.

Zum Antialdoxim zu kommen war damnach nicht möglich gewesen. Es scheint nur das Synaldoxim existenzfähig zu sein. Dieses Verhalten fände vielleicht Ausdruck in der Annahme, dass die Anziehung des Aldehydwasserstoffs zum

1) Ber. 23. 2166.

Hydroxyl der Oximidogruppe ungleich grösser ist als jene, welche der condensierte Furfuranrest ausübt. Eine genäherte Stellung dieses Hydroxyls zum Wasserstoff würde auch den ausserordentlich labilen Charakter des Carbanilsäureesters erklären.[1])

Anhang.

Versuche mit anderen Zuckerarten.

Die Bildung des Aldehyds aus Sorbinose ist bereits durch Düll angegeben worden. Dextrose wird bei gleicher Versuchsanordnung von 0,5 % Oxalsäure nicht merklich angegriffen. Bei gesteigerter Säuremenge findet Einwirkung statt, die Hydrazonprobe liefert aber nur minimale Mengen einer öligen Ausscheidung. Bei Verwendung von Mineralsäuren ist die Zersetzung grösser, von einer Ausbeute an Furfurolderivaten kann aber wohl kaum die Rede sein, nachdem selbst die Reaktion auf Anilinpapier nur schwach auftritt.

Versuche in der Richtung mit Lactose ausgeführt lieferten ein gleiches Resultat.

Die Aldosen sind diesen Operationen gegenüber viel beständiger als Lävulose und Sorbinose. Es scheint demnach, dass nur die Ketongruppe im Molekül die leichte Bildung von Oxymethylfurfurol ermöglicht. Nach der Tollens'schen Lactonformel ist die analoge Bindung bereits gegeben.

Es ist nun aber gezeigt worden, dass der Aldehyd durch Oxalsäure beim Erhitzen unter Druck fast theoretisch in Lävulinsäure übergeht; diese Säure wird aber auch aus Dextrose und Stärke gewonnen, sie müsste also doch vorher den Umwandlungsprozess von Oxymethylfurfurol zur Säure durchgemacht haben, infolgedessen müsste auch aus Dextrose der Aldehyd gebildet werden. Indessen dürfte die notwendige Ver-

1) Ber. 25. 2167.

wendung grösserer Säuremenge bezw. Anwendung von Mineralsäure das Zwischenprodukt gleich in die Lävulinsäure überführen.

Zusammenfassung der Resultate.

I. Durch Einwirkung von Oxalsäure unter Druck auf Ketosen bezw. Lävulose und Sorbinose entsteht ein Furfurolderivat, das seinen Reaktionen gemäss als Oxymethylfurfurol zu bezeichnen ist.

II. Die Stellung der substituierenden Gruppen ergab sich bei dem Aldehyd teils aus der Entstehung des Körpers, teils aus seinen Eigenschaften wie auch aus denjenigen seiner Derivate. Der Methylgruppe kommt dementsprechend die δ Stelle zu, bei der Hydroxylgruppe sprechen verschiedene Gründe für die β Stellung. Der Aldehyd wäre also ein

β Oxy δ Methylfurfurol.

III. Der Aldehyd condensiert sich beim Stehen im Bereich wasserentziehender Mittel oder bei der Destillation und bildet ein Anhydrid. Aus zwei Molekülen Oxymethylfurfurol tritt ein Molekül Wasser aus. Dasselbe wird von den beiden Hydroxylgruppen abgespalten.

IV. Dieses Anhydrid, welches als Methylfurfuroloxyd bezeichnet wurde, besitzt noch vollständig Aldehydcharakter; es stellt einen sehr beständigen Körper dar.

V. Oxymethylfurfurol aus Aldosen zu gewinnen gelingt nicht. Um hier eine Einwirkung zu erreichen, ist die Anwendung grösserer Säuremenge (oder Mineralsäure) erforderlich. Der gebildete Aldehyd wird hiedurch wahrscheinlich sofort in Lävulinsäure übergeführt.

VI. Ueberschmelzung von Furfur-syn-aldoxim führt zum Furfur-anti-aldoxim; es kann dieses Verhalten als Umlagerungsmethode neben den bereits bekannten Darstellungsarten betrachtet werden.